

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-214819

(43)Date of publication of application : 11.08.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065
C23F 4/00

(21)Application number : 09-013850

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 28.01.1997

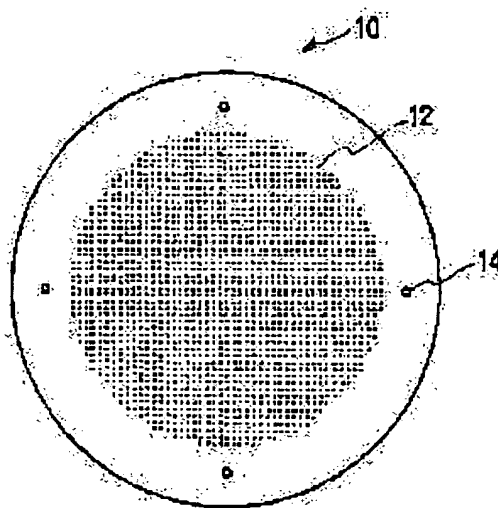
(72)Inventor : FUJIWARA TORU

(54) ELECTRODE PLATE FOR PLASMA ETCHING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrode plate for plasma etching with reduced production of particles by using glassy carbon having a lattice constant in a specific range regarding a specific plane of an included crystal.

SOLUTION: The glassy carbon has a structure where graphite crystals dispersedly exists in an amorphous matrix. Fluorocarbon polymer is generated by entrance of fluorine between the graphite crystal layers, and the polymer becomes particles. However, the production of particles can be reduced by forming an electrode plate 10 for plasma etching with glassy carbon having the lattice constant in the range of 3.450\AA to 4.500\AA regarding the (002) plane of the graphite crystal. The electrode plate 10 is formed by processing the glassy carbon into a disk having a diameter of 200mm and a thickness of 300mm, forming 1,700 pieces through holes 12 each having a diameter of 0.8mm in the disk, forming an attachment hole 14, then, mirror-processing the surfaces of the disk, thereafter, performing purification processing by using chlorine gas.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-214819

(43) 公開日 平成10年(1998)8月11日

(51) Int. Cl.⁶
 H 0 1 L 21/3065
 C 2 3 F 4/00

識別記号

P I
 H 0 1 L 21/302
 C 2 3 F 4/00

C
 A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-13850

(22) 出願日 平成9年(1997)1月28日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 藤原 徹

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

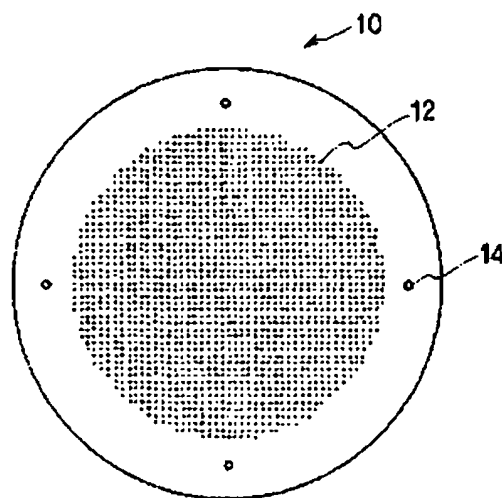
(74) 代理人 弁理士 深見 久郎

(54) 【発明の名称】 プラズマエッチング用電極板

(57) 【要約】

【課題】 パーティクルの発生がより少ないプラズマエッチング用電極板を提供する。

【解決手段】 プラズマエッチング用電極板10は、含有される黒鉛結晶子の(002)面に関する格子定数 d_{002} が3.450Å～4.500Åの範囲であるガラス状カーボンからなることを特徴とする。



(2)

特開平10-214819

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含有される結晶の(002)面に関する格子定数 d_{002} が3.450Å~4.500Åの範囲であるガラス状カーボンからなることを特徴とする、プラズマエッチング用電極板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマエッチングを行なうための装置（プラズマエッチャー）に用いられる電極板に関し、特に、パーティクルの発生が少ないガラス状カーボンからなるプラズマエッチング用電極板に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路の製造においてウェハまたはウェハ表面上に形成された薄膜の全面または特定した場所を必要な厚さだけ食刻するため反応性ガスプラズマを利用したドライエッチング装置では、エッチング室内等に電極板が装着されている。このプラズマエッチング装置に用いられる電極板の材料には、(1)使用されるエッチングガスと電極材料との反応物が揮発性であること、(2)電極材料が不純物の汚染源とならないこと、(3)電極自体がエッチングされていくとき均一にエッチングされること、(4)電極材料がパーティクルの発生源とならないこと等の特性が要求される。特に、パーティクルがウェハ上に付着した場合、その部分がエッチングに対して保護されてしまい、エッチングが不均一となる結果、製品不良を生じさせてしまう。したがって、パーティクルの発生源とならない電極材料を得ることは、重要な課題である。

【0003】特開昭62-252942号公報は、プラズマエッチング用電極板の材料として、高純度のガラス状カーボンを用いることを開示する。同公報は、液状のフuran系樹脂、フェノール系樹脂またはこれらの混合樹脂、もしくはこれら液状樹脂に同一種類の硬化樹脂微粉を添加混合したものを均一肉厚の平板状に成形硬化し、次いで樹脂板を不活性雰囲気下に800℃程度の温度で焼成炭化し、さらに必要に応じて3000℃までの温度で黒鉛化処理し、このようにして得られたガラス状カーボンを高純度処理した後、電極板に使用することを記載している。同公報は、製造されたガラス状カーボンからなるプラズマエッチング用電極は、黒鉛とは異なる3次元網目状ガラス構造の均質緻密組織を呈しており、高純度、高精度、高化学的安定性などの適合物性を具備している旨記載する。

【0004】特開平3-119723号公報は、最大気孔径1μm以下、平均気孔径0.7μm以下で気孔率が1%以下の組織特性を有する高純度ガラス状カーボンからなるプラズマエッチング用電極板を開示する。同公報の技術では、平均気孔径を0.7μm以下、最大気孔径を1μm以下とし、気孔率を1%以下とすることによ

2

て、発生するパーティクルの数を抑制しようとしている。また、特開平6-128762号公報は、ガラス状カーボン電極板の面粗さを $R_{max} 10\mu m$ 以下に加工することで発生するパーティクルの低減を図ろうとしている。

【0005】これらの従来の技術におけるパーティクルの低減対策は、いずれも、ガラス状カーボン電極板から炭素粒子が脱離することによりパーティクルが発生することを前提としたものである。しかし、本発明者は、検討の結果、このような前提の下に改善を行なっても、パーティクルの発生の低減について十分な効果が得られなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、パーティクルの発生がより少ないプラズマエッチング用電極板を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、パーティクルの発生原因について鋭意検討した結果、エッチングのための反応ガスとして使用されるトリフルオロメタン(C₂HF₃)等のフッ素系ガスとガラス状カーボン電極板との反応によって生成する炭化フッ素系高分子がパーティクルの発生に大きく寄与していることを突き止めた。そして本発明者は、フッ素系反応ガスとの反応によって炭化フッ素系高分子を発生させにくいガラス状カーボン電極板を得るべく、鋭意研究を行なった結果、ガラス状カーボンにおける黒鉛層状構造部分の格子定数 d_{002} がパーティクル発生の程度と関係することを見出し、該格子定数の大きさを3.450Å~4.500Åの範囲にすればパーティクルの発生をより低減できることを突き止め、本発明を完成させるに至った。

【0008】すなわち本発明のプラズマエッチング用電極板は、含有される結晶の(002)面に関する格子定数 d_{002} が3.450Å~4.500Åの範囲であるガラス状カーボンからなることを特徴とする。

【0009】格子定数 d_{002} は、たとえば日本学術振興会第117委員会が制定した方法により測定することができる。具体的には、電極板を構成するガラス状カーボン材料を基準物質（シリコン）とともに所定の粒度まで粉砕し、得られた混合粉末についてX線回折法により(002)面に関する回折ピークを求め、得られたピークからの算定値を基準物質から求められた算定値により補正して格子定数 d_{002} を求めることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】プラズマエッチャーの電極板にカーボン材料が適用される理由は、プラズマエッチングのための反応性ガスを構成する元素（フッ素）と炭素とが反応してできる生成物CF₄が揮発性であるためである。しかし、炭素とフッ素の反応によって生成する反応物の形態は、反応される炭素の結晶性によって異な

(3)

特開平10-214819

3

くる。炭素が黒鉛相（高結晶性）の場合には、炭素とフッ素の反応によって炭化フッ素系高分子も生成するようになる。ガラス状カーボンは、一般に微細な黒鉛結晶子を含んでおり、非晶質のマトリックス中に黒鉛層状結晶子が点在した構造を有している。この黒鉛層状結晶子の層間にフッ素が侵入し、 (CF) 、 (CF_2) 、 (CF_3) 等の炭化フッ素系高分子が形成され、この高分子がパーティクルとなることを見出された。

【0011】本発明者は、この黒鉛層状結晶子の格子定数 d_{002} （層間距離または面間隔）が 3.450Å より小さい場合、侵入したフッ素と黒鉛層状結晶子の炭素との反応が進みやすく、パーティクルが相対的に多く発生することを見出す一方、この格子定数を 3.450Å 以上とし、 $3.450\text{Å}\sim 4.500\text{Å}$ の範囲に設定したガラス状カーボンによってプラズマエッチング用電極板を形成することにより、パーティクルの発生を低減させることに成功した。一方、この格子定数が 4.500Å を超えるガラス状カーボンは、電気抵抗が過大になり電極板として使用できなかった。

【0012】ガラス状カーボンを製造するための原料樹脂には、フェノール樹脂およびフラン樹脂等を好ましく用いることができる。フェノール樹脂を出発原料として用いる場合、フェノール樹脂を成形・硬化した後、ガラス状カーボンを得るために焼成を行なう温度を、 $1500^{\circ}\text{C}\sim 2000^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。また、フラン樹脂を出発原料として用いる場合は、焼込成形・硬化した後、フェノール樹脂の場合と同様に $1500^{\circ}\text{C}\sim 2000^{\circ}\text{C}$ で焼成することが好ましい。従来の技術のように 800°C 程度の低い温度では、格子定数が相対的に高くなりすぎて、電極板として機能しないものが得られやすい。また、 3000°C に近い温度まで焼成温度を上昇させると、 d_{002} は相対的に小さくなりすぎて、上述した高分子のパーティクルが発生しやすいガラス状カーボンが得られるようになる。

【0013】また本発明者は、実験の結果、パーティクルの発生を抑制するために、従来提案されていたようなガラス状カーボンの気孔径や気孔率を低減することよりもむしろガラス状カーボンに含有される結晶の格子定数 d_{002} を所定の範囲に収める方が重要であることを見出した。すなわち、格子定数 d_{002} が $3.450\text{Å}\sim 4.500\text{Å}$ の範囲であれば、気孔径および気孔率が比較的高くとも、パーティクルの発生が少ない電極板を提供できることを見出された。本発明によれば、プラズマエッチング用電極板を構成するガラス状カーボンは、 $1\mu\text{m}$ を超える最大気孔径を有していてもよく、たとえば径が $20\mu\text{m}$ 程度までの最大気孔を有していても格子定数 d_{002} が $3.450\text{Å}\sim 4.500\text{Å}$ の範囲であれば、パーティクルの発生は少ない。また、本発明によれば、電極板を構成するガラス状カーボンの気孔率も1%を超えていてもよく、たとえば15%程度までの気孔率を有し

4

ても格子定数 d_{002} が $3.450\text{Å}\sim 4.500\text{Å}$ の範囲であれば、パーティクルの発生は少ない。

【0014】

【実施例】以下に実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではなく、他の原料たとえばフラン樹脂等および他の製造方法により、格子定数 d_{002} の値が $3.450\text{Å}\sim 4.500\text{Å}$ のガラス状カーボンを製造することによって本発明の電極板を得ることが可能である。

【0015】実施例1～4

出発原料としてフェノール樹脂を用い、これを平均粒径 $15\mu\text{m}$ に粉碎し、 200°C においてホットプレス成形および硬化を行なった。得られた成形体を表1に示すそれぞれの温度で焼成を行ないガラス状カーボン素材を得た。図に、ガラス状カーボン素材の気孔率は 0.020cc/g （約3%）以下であった。得られたそれぞれの素材を直径 200mm 、厚さ 3mm の円板状に加工した。得られた円板に直径 0.8mm の貫通孔を 1700 個形成し、さらに取付用穴を形成し、外表面をラッピングにより鏡面加工した後、塩酸ガスにより純化処理を行なって電極板を作製した。得られた電極板を図1に示す。プラズマエッチング用電極板10は、円板形状であり、周辺部を除く円形の領域には、多数の貫通孔12が形成されている。またその周辺部には、取付用穴14が円周上に4個設けられている。

【0016】実施例5

出発原料としてフラン系樹脂を用い、焼込み成形・硬化処理を施した後、 2000°C で焼成を行なって気孔率 0.095cc/g （約14%）のガラス状カーボン素材を得た。ガラス状カーボン素材では、最大で約 $20\mu\text{m}$ の径を有する気孔が認められた。得られたガラス状カーボン素材を実施例1～4と同様の要領で加工し、プラズマエッチング用電極板を作製した。

【0017】比較例1～3

表1に示す温度でそれぞれ成形体を焼成した以外は、実施例1～4と同様にして電極板を作製した。

【0018】以上のようにして得られた電極板から試料片を切り取り、ガラス状カーボンについて格子定数 d_{002} を日本学術振興会第117委員会が制定した方法に従って測定した。その結果を表1に示す。また、得られた電極板をそれぞれプラズマエッチング装置に装着し、 CHF_3 、 CF_4 、および Ar を混合した反応ガスを用いて10分間エッチング試験を行なった。エッチングには6インチシリコンウェハを用いた。10分間のエッチング操作の後、ウェハ上に存在するパーティクルの数をパーティクルカウンタで測定した。その結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

(4)

特開平10-214819

5

5

	試料名	焼成温度℃	格子定数Å	パーティクル数(個)
実施例	1	1600	3.546	23
	2	1650	3.496	36
	3	1850	3.486	58
	4	2000	3.453	62
	5	2000	3.463	59
比較例	1	2250	3.419	177
	2	2400	3.382	243
	3	1000	4.512	試験不可

【0020】表1に示すように、結晶の格子定数 d_{001} が本発明の範囲内にある実施例1～5のパーティクル発生数は、比較例1および2に比べて大幅に低減している。なお、結晶の格子定数 d_{001} が4.5Åよりも大き*

* 比較例3では、電極板の電気抵抗値が大きいため試験を行なうことができなかった。

【0021】

【発明の効果】以上示してきたように、本発明によれば、パーティクル発生がより少ないプラズマエッチング用電極板を提供することができる。本発明の電極板は、半導体装置の製造において安定で均一なエッチング加工をもたらすことができ、製品不良の抑制に寄与し得るものである。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従うプラズマエッチング用電極板の一具体例についてその形状を示す平面図である。

【符号の説明】

10 プラズマエッチング用電極板

12 貫通孔

14 取付用穴

【図1】

